

**Química**
Nivel superior
Prueba 2

Jueves 12 de mayo de 2016 (mañana)

Número de convocatoria del alumno

2 horas 15 minutos

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Instrucciones para los alumnos

- Escriba su número de convocatoria en las casillas de arriba.
- No abra esta prueba hasta que se lo autoricen.
- Conteste todas las preguntas.
- Escriba sus respuestas en las casillas provistas.
- En esta prueba es necesario usar una calculadora.
- Se necesita una copia sin anotaciones del **cuadernillo de datos de química** para esta prueba.
- La puntuación máxima para esta prueba de examen es **[95 puntos]**.



Conteste **todas** las preguntas. Escriba sus respuestas en las casillas provistas.

1. La fosfina (nombre IUPAC fosfano) es un hidruro de fósforo, de fórmula PH_3 .

- (a) (i) Dibuje una estructura de Lewis (representación de electrones mediante puntos) de la fosfina.

[1]

- (ii) Indique la hibridación del átomo de fósforo en la fosfina.

[1]

.....

- (iii) Deduzca, dando una razón, si la fosfina actuaría como ácido de Lewis, como base de Lewis o como ninguno de ellos.

[1]

.....
.....

- (iv) Resuma si espera que los enlaces en la fosfina sean polares o no polares, dando una razón breve.

[1]

.....
.....

(Esta pregunta continúa en la página siguiente)



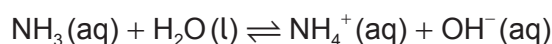
(Pregunta 1: continuación)

- (v) La masa molar de la fosfina es mucho mayor que la del amoníaco. Explique por qué el punto de ebullición de la fosfina es significativamente menor que el del amoníaco.

[2]

.....

- (vi) El amoníaco se comporta como base débil de Brønsted–Lowry cuando se disuelve en agua.



Resuma qué se entiende por los términos “débil” y “base de Brønsted–Lowry”.

[2]

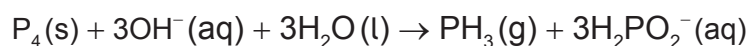
Débil:

.....

Base de Brønsted–Lowry:

.....

- (b) La fosfina se prepara generalmente calentando fósforo blanco, uno de los alótropos del fósforo, con hidróxido de sodio acuoso concentrado. La ecuación para la reacción es:



- (i) El primer reactivo está escrito como P_4 , no como 4P . Describa la diferencia entre P_4 y 4P .

[1]

.....

(Esta pregunta continúa en la página siguiente)



24EP03

Véase al dorso

(Pregunta 1: continuación)

- (ii) El ion H_2PO_2^- es anfiprótico. Resuma qué se entiende por anfiprótico, dando las fórmulas de **ambas** especies implicadas cuando se comporta de esta manera. [2]

.....

- (iii) Indique el estado de oxidación del fósforo en el P_4 y en el H_2PO_2^- . [2]

P_4 :

.....

H_2PO_2^- :

.....

- (iv) En la actualidad, la oxidación se define en función de la variación del número de oxidación. Explore cómo las anteriores definiciones de oxidación y reducción pueden haber conducido a respuestas conflictivas para la conversión del P_4 en H_2PO_2^- y cómo el uso de los números de oxidación ha resuelto este conflicto. [3]

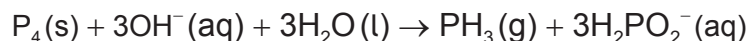
.....

(Esta pregunta continúa en la página siguiente)



(Pregunta 1: continuación)

- (c) Se usaron 2,478 g de fósforo blanco para obtener fosfina de acuerdo con la ecuación:



- (i) Calcule qué cantidad, en mol, de fósforo blanco se usó. [1]

.....

.....

.....

- (ii) Este fósforo reaccionó con 100,0 cm³ de hidróxido de sodio acuoso 5,00 mol dm⁻³. Deduzca cuál fue el reactivo limitante, muestre su trabajo. [1]

.....

.....

.....

- (iii) Determine la cantidad en exceso, en mol, del otro reactivo. [1]

.....

.....

.....

- (iv) Determine el volumen de fosfina obtenido, medido en cm³ a temperatura y presión estándar. [1]

.....

.....

.....

(Esta pregunta continúa en la página siguiente)



(Pregunta 1: continuación)

- (d) Las impurezas provocan la combustión espontánea de la fosfina en el aire para formar un óxido de fósforo y agua.

- (i) Se calentaron 200,0 g de aire con la energía procedente de la combustión completa de 1,00 mol de fosfina. Calcule el aumento de temperatura usando la sección 1 del cuadernillo de datos y los datos de abajo. [1]

Entalpía estándar de combustión de la fosfina, $\Delta H_c^\ominus = -750 \text{ kJ mol}^{-1}$

Capacidad calorífica específica del aire = $1,00 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} = 1,00 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$

.....

.....

.....

.....

- (ii) El óxido formado en la reacción con aire contiene 43,6 % de fósforo en masa. Determine la fórmula empírica del óxido, mostrando su método. [3]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

- (iii) La masa molar del óxido es aproximadamente 285 g mol^{-1} . Determine la fórmula molecular del óxido. [1]

.....

.....

.....

(Esta pregunta continúa en la página siguiente)



(Pregunta 1: continuación)

- (iv) Indique la ecuación para la reacción de este óxido de fósforo con agua. [1]

.....

.....

- (v) Sugiera por qué los óxidos de fósforo no contribuyen de forma sustancial a la deposición ácida. [1]

.....

.....

.....

- (vi) Los niveles de dióxido de azufre, un contribuyente sustancial a la deposición ácida, se pueden minimizar por los métodos de precombustión o postcombustión. Resuma **una** técnica de cada método. [2]

Precombustión:

.....

.....

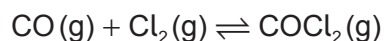
Postcombustión:

.....

.....



2. El fosgeno, COCl_2 , se obtiene generalmente por la reacción entre el monóxido de carbono y el cloro de acuerdo con la ecuación:



- (a) (i) Deduzca la expresión de la constante de equilibrio, K_c , para esta reacción. [1]

.....

- (ii) A exactamente 600°C , el valor de la constante de equilibrio es 0,200. Calcule la variación de energía libre estándar de Gibbs, ΔG^\ominus , para la reacción, en kJ, usando las secciones 1 y 2 del cuadernillo de datos. Indique su respuesta con **tres** cifras significativas. [3]

.....

- (iii) La variación de entalpía estándar de formación del fosgeno, ΔH_f^\ominus , es $-220,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Determine la variación de entalpía estándar, ΔH^\ominus , para la reacción directa del equilibrio, en kJ, usando la sección 12 del cuadernillo de datos. [2]

.....

(Esta pregunta continúa en la página siguiente)



(Pregunta 2: continuación)

- (iv) Calcule la variación de entropía estándar, ΔS^\ominus , en JK^{-1} , para la reacción directa a 25°C , usando sus respuestas a (a)(ii) y (a)(iii).

(Si no obtuvo una respuesta en (a)(ii) y/o (a)(iii), use los valores de $+20,0\text{ kJ}$ y $-120,0\text{ kJ}$ respectivamente, aunque estas no son las respuestas correctas.)

[2]

.....

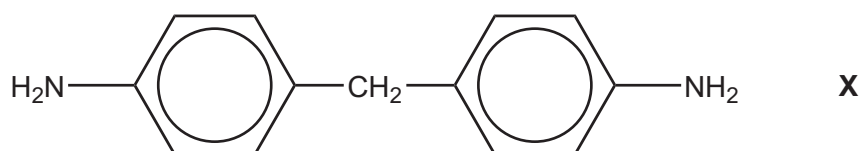
.....

.....

.....

.....

- (b) Un uso industrial importante del fosgeno es la obtención de poliuretanos. El fosgeno reacciona con la diamina **X**, derivada de la fenilamina.



- (i) Clasifique la diamina **X** como amina primaria, secundaria o terciaria.

[1]

.....

- (ii) La fenilamina, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, se obtiene por reducción del nitrobeneno, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Sugiera cómo se puede llevar a cabo esta conversión.

[2]

.....

.....

.....

.....

(Esta pregunta continúa en la página siguiente)



(Pregunta 2: continuación)

- (iii) Nitrobenzeno se puede obtener nitrando el benceno con una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico concentrados. Formule la ecuación para el equilibrio que se establece cuando se mezclan estos dos ácidos.

[1]

.....
.....

- (iv) Deduzca el mecanismo de la nitración del benceno, usando flechas curvas para indicar el movimiento de los pares electrónicos.

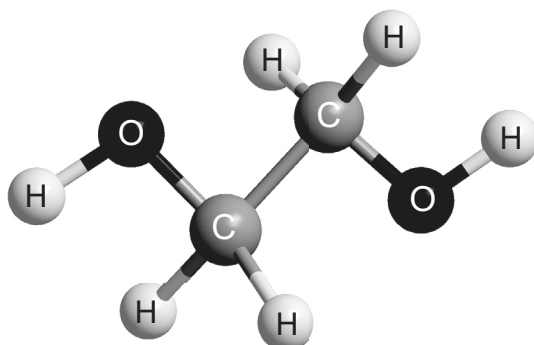
[4]

(Esta pregunta continúa en la página siguiente)



(Pregunta 2: continuación)

- (c) El otro monómero usado en la obtención de poliuretano es el compuesto **Z** que se muestra a continuación.



- (i) Indique el nombre del compuesto **Z**, aplicando las reglas de la IUPAC, y la clase de compuestos a la que pertenece.

[2]

Nombre:

.....

Clase:

.....

- (ii) Deduzca, dando sus razones, el número de señales que espera encontrar en el espectro de RMN de ^1H del compuesto **Z**.

[1]

.....

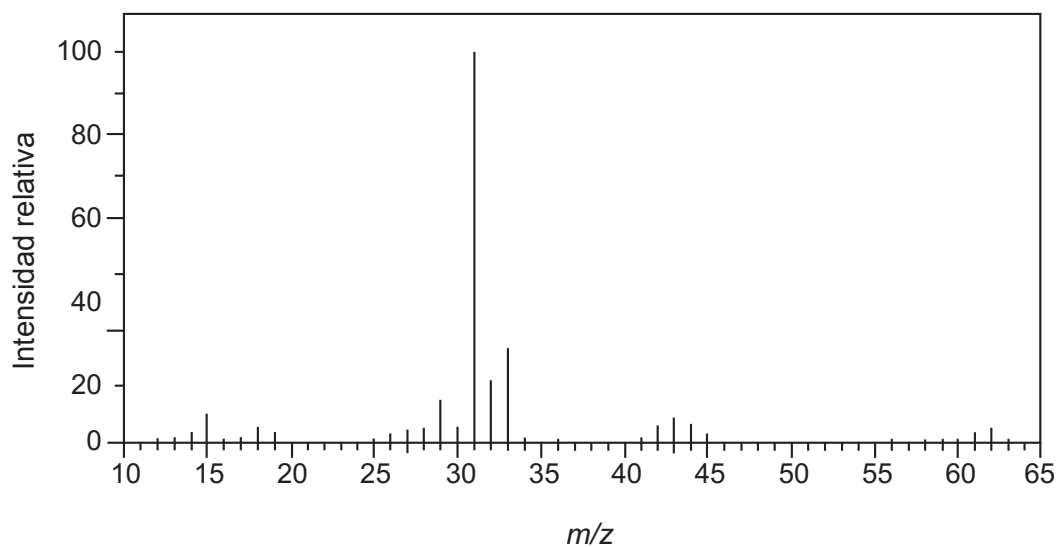
(Esta pregunta continúa en la página siguiente)



(Pregunta 2: continuación)

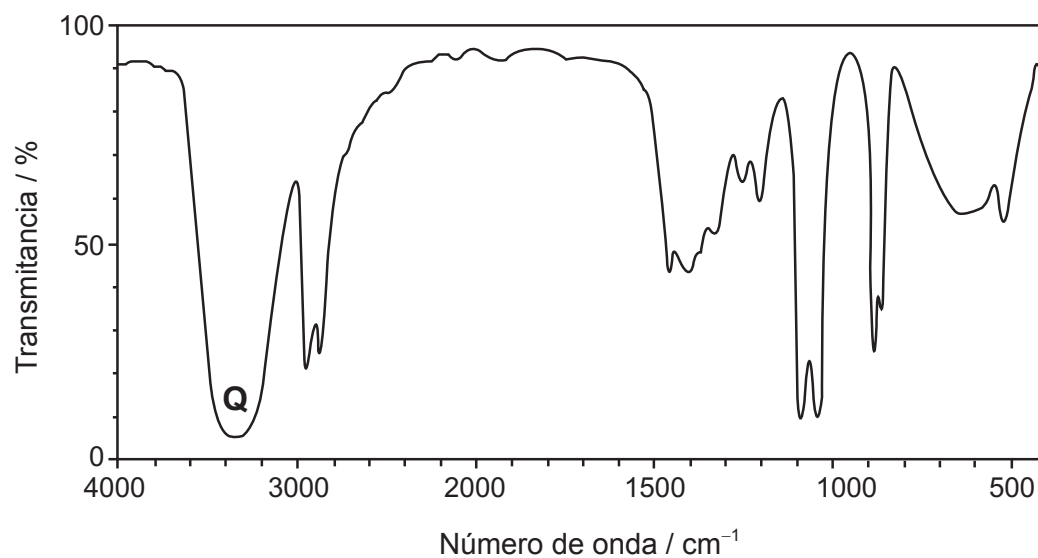
A continuación se muestran los espectros de masas e infrarrojo (IR) del compuesto **Z**:

Espectro de masas



[Fuente: <http://sdbb.db.aist.go.jp>]

Espectro IR



[Fuente: <http://sdbb.db.aist.go.jp>]

(Esta pregunta continúa en la página siguiente)



24EP12

(Pregunta 2: continuación)

- (iii) Identifique la especie responsable del gran pico a $m/z = 31$ en el espectro de masas.

[1]

.....

- (iv) Identifique el enlace que produce el pico rotulado con la letra **Q** en el espectro IR, usando la sección 26 del cuadernillo de datos.

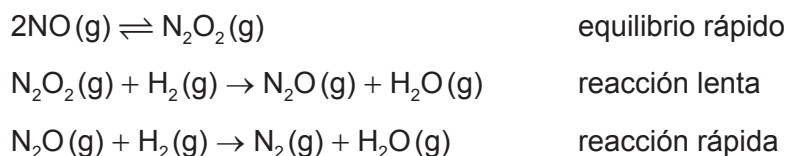
[1]

- (d) La fenilamina puede actuar como base débil. Calcule el pH de una solución de fenilamina $0,0100 \text{ mol dm}^{-3}$ a 298 K, usando la sección 21 del cuadernillo de datos.

[4]

[illegible]

3. Se cree que la reacción entre hidrógeno y monóxido de nitrógeno transcurre por medio del mecanismo que se muestra a continuación.



- (a) (i) Indique la ecuación para la reacción total. [1]

- (ii) Deduzca la expresión de velocidad que sea coherente con este mecanismo. [1]

- (iii) Explique cómo podría intentar confirmar esta expresión de velocidad, indicando los resultados que usted esperaría. [3]

(Esta pregunta continúa en la página siguiente)



(Pregunta 3: continuación)

- (iv) Indique, dando su razón, si la confirmación de la expresión de velocidad probaría que el mecanismo dado es correcto. [1]

.....

.....

.....

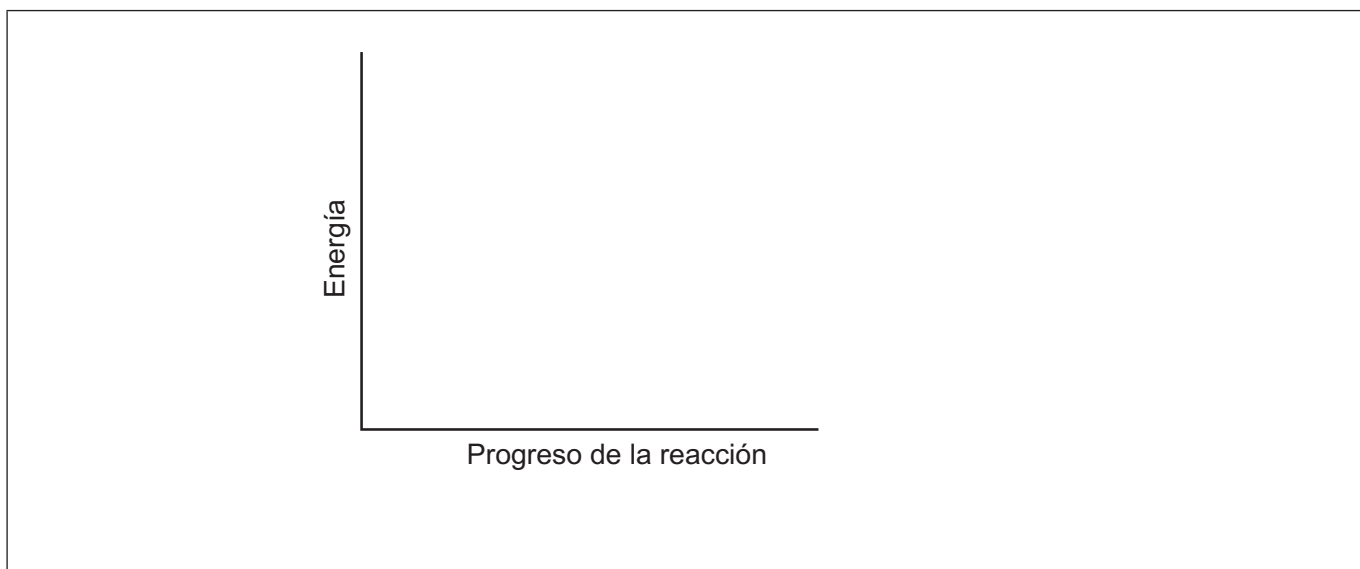
- (v) Sugiera cómo se podría medir experimentalmente la velocidad de esta reacción. [1]

.....

.....

.....

- (b) La variación de entalpía para la reacción entre el monóxido de nitrógeno e el hidrógeno es -664 kJ y su energía de activación es 63 kJ .



- (i) En los ejes dados, dibuje aproximadamente el perfil de energía potencial para la reacción total, indicando la entalpía de la reacción y la energía de activación. [2]
- (ii) Esta reacción se lleva a cabo normalmente usando un catalizador. Dibuje una línea de puntos rotulada "Catalizada" en el diagrama de arriba para indicar el efecto del catalizador. [1]

(Esta pregunta continúa en la página siguiente)



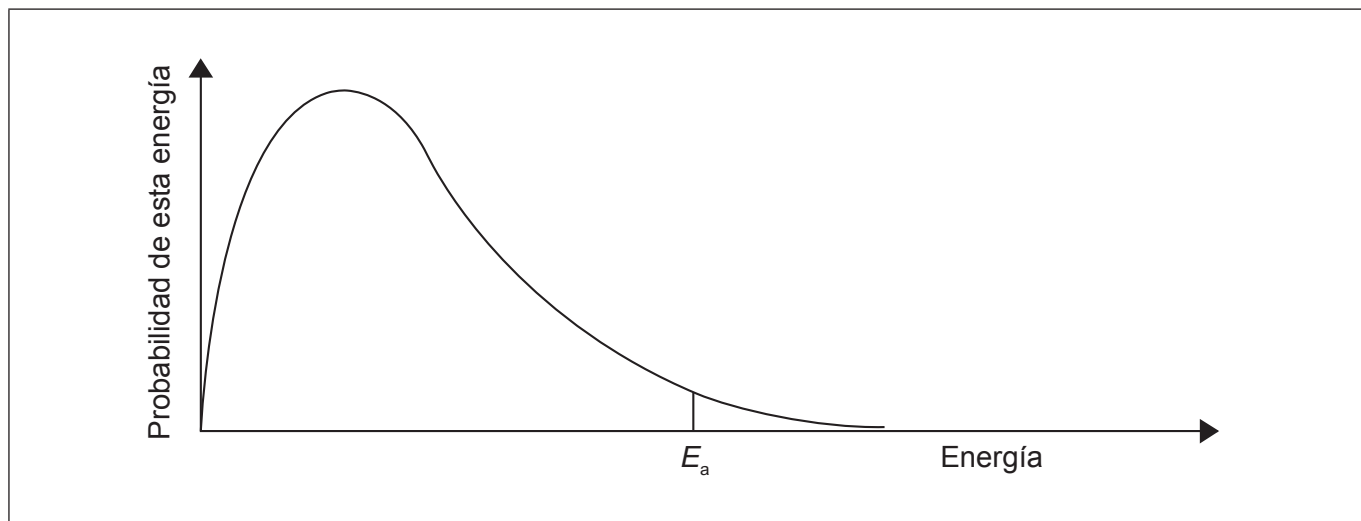
24EP15

Véase al dorso

(Pregunta 3: continuación)

- (iii) Dibuje aproximadamente y rotule una segunda curva de distribución de energía de Maxwell–Boltzmann que represente el mismo sistema pero a mayor temperatura, T_{mayor} .

[1]



- (iv) Explique por qué un aumento de temperatura aumenta la velocidad de esta reacción.

[2]

.....

.....

.....

.....

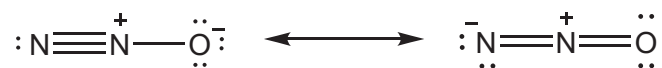
.....

(Esta pregunta continúa en la página siguiente)



(Pregunta 3: continuación)

- (c) Uno de los intermediarios en la reacción entre monóxido de nitrógeno e hidrógeno es el monóxido de dinitrógeno, N_2O . Este se puede representar por medio de las estructuras de resonancia de abajo:



- (i) Analice el enlace en el monóxido de dinitrógeno en términos de enlaces σ y enlaces π .

[3]

- (ii) Indique qué significa resonancia.

[1]



4. El cloruro de estaño(II) es un sólido blanco que se usa habitualmente como agente reductor.

- (a) (i) Indique por qué esperaríamos que el cloruro de estaño(II) tuviera una entalpía de red similar a la del cloruro de estroncio, usando la sección 9 del cuadernillo de datos. [1]

.....

.....

- (ii) Calcule la variación de entalpía molar cuando el cloruro de estroncio se disuelve en agua, usando las secciones 18 y 20 del cuadernillo de datos. [2]

.....

.....

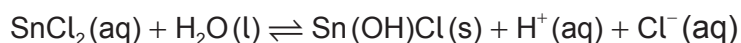
.....

.....

.....

.....

- (iii) El cloruro de estaño(II) reacciona con agua para precipitar el cloruro básico insoluble, Sn(OH)Cl .



Sugiera por qué el cloruro de estaño(II) se disuelve habitualmente en ácido clorhídrico diluido. [1]

.....

.....

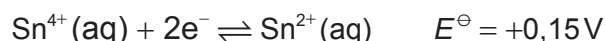
.....

(Esta pregunta continúa en la página siguiente)

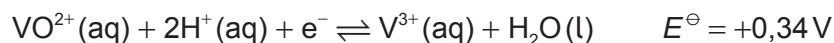


(Pregunta 4: continuación)

- (b) El estaño, también puede existir en el estado de oxidación +4.



El vanadio se puede reducir de un estado de oxidación +4 a +3, de acuerdo con la ecuación:



- (i) Calcule el potencial de la celda, E^{\ominus} , y la variación de energía libre estándar, ΔG^{\ominus} , para la reacción entre los iones VO^{2+} y Sn^{2+} , usando las secciones 1 y 2 del cuadernillo de datos.

[2]

E^{\ominus} :

.....

ΔG^{\ominus} :

.....

- (ii) Deduzca, dando su razón, si una reacción entre $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ y $\text{VO}^{2+}(\text{aq})$ sería espontánea.

[1]

.....

- (c) Resuma, dando la configuración electrónica **completa** del átomo de vanadio, qué significa el término metal de transición.

[2]

.....

(Esta pregunta continúa en la página siguiente)



(Pregunta 4: continuación)

- (d) En una solución acuosa de cloruro de vanadio(III), el vanadio existe como $[V(H_2O)_6]^{3+}$, $[VCl(H_2O)_5]^{2+}$ o $[VCl_2(H_2O)_4]^+$ dependiendo de la concentración de iones cloruro en la solución.

- (i) Describa cómo el Cl^- y el H_2O se unen con el ion vanadio.

[1]

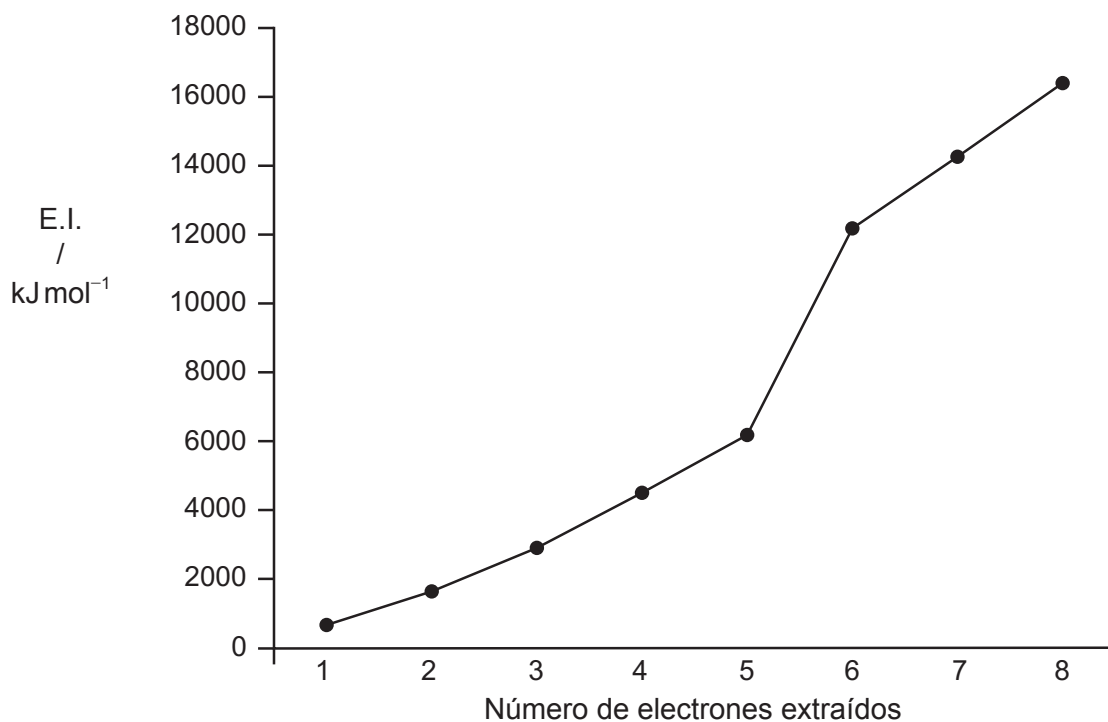
.....

- (ii) Resuma que le sucedería a la longitud de onda de la luz que absorberían los iones complejos de vanadio a medida que las moléculas de agua van siendo gradualmente reemplazadas por iones cloruro, usando la sección 15 del cuadernillo de datos.

[2]

.....

- (e) En la gráfica de abajo se muestran ocho energías de ionización sucesivas del vanadio:



(Esta pregunta continúa en la página siguiente)



(Pregunta 4: continuación)

- (i) Indique los subniveles de los que se pierden cada uno de los cuatro primeros electrones. [1]

Primero: Segundo: Tercero: Cuarto:

- (ii) Resuma por qué existe un aumento de energía de ionización desde el electrón 3 al electrón 5. [1]

.
.
.

- (iii) Explique por qué existe un gran aumento de energía de ionización entre los electrones 5 y 6. [3]

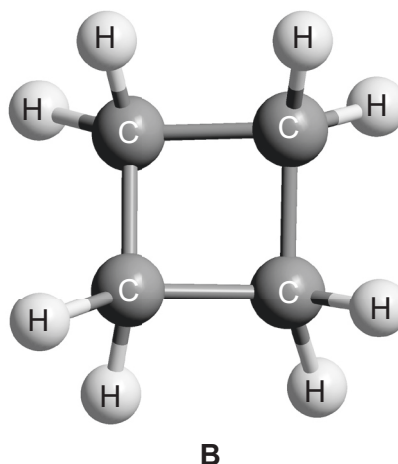
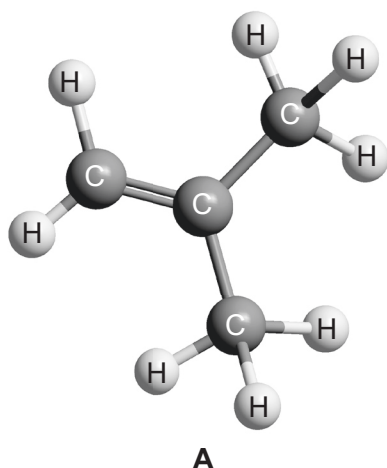
.
.
.
.
.
.

- (iv) El vanadio está formado casi completamente por ^{51}V . Indique el número de neutrones que tiene un átomo de ^{51}V en su núcleo. [1]

.
.



5. El compuesto **A** y el compuesto **B** son hidrocarburos.



- (a) (i) Indique el término que se utiliza para describir moléculas que están relacionadas entre sí de la misma forma que el compuesto **A** y el compuesto **B**.

[1]

.....

- (ii) Sugiera un ensayo químico para distinguir entre el compuesto **A** y el compuesto **B**, dando la observación esperada para cada uno.

[2]

Ensayo:

.....

Observación con **A**:

.....

Observación con **B**:

.....

(Esta pregunta continúa en la página siguiente)



(Pregunta 5: continuación)

- (b) Resuma cómo podría usar los espectros IR de los compuestos **A** y **B** y la sección 26 del cuadernillo de datos para identificarlos.

[1]

<p>.....</p> <p>.....</p>

- (c) En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **A** se producen dos señales. Deduzca qué desplazamiento químico se espera de ellas y su patrón de desdoblamiento, usando la sección 27 del cuadernillo de datos.

[2]

Señal	1	2
Desplazamiento químico / ppm
Patrón de desdoblamiento



No escriba en esta página.

Las respuestas que se escriban en
esta página no serán corregidas.



24EP24